

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—140390

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 25 D 5/50  
5/26

識別記号

庁内整理番号

7325—4K  
7325—4K

⑬ 公開 昭和59年(1984)8月11日

発明の数 4  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ ステンレス薄板の製造法

⑮ 特 願 昭58—12646

⑯ 出 願 昭58(1983)1月31日

⑰ 発 明 者 内藤浩光

北九州市八幡東区枝光1—1—  
1 新日本製鐵株式会社生産技術  
研究所内

⑱ 発 明 者 吉成一彦

北九州市八幡東区枝光1—1—  
1 新日本製鐵株式会社生産技術  
研究所内

⑲ 出 願 人 新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6  
番3号

⑳ 代 理 人 弁理士 矢葺知之 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ステンレス薄板の製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 冷延後のステンレス薄板にNiメッキをほどこし、ついで酸化性雰囲気中で再結晶温度以上1000℃以下の温度範囲において連続焼鈍をおこなうことを特徴とするステンレス薄板の製造方法。
- (2) 冷延後のステンレス薄板にNiを主成分としてこれにCr, Mo, Ti, W, P, Bの1種または2種以上を含有した合金メッキをほどこし、酸化性雰囲気中で再結晶温度以上1000℃以下の温度範囲で連続焼鈍をおこなうことを特徴とするステンレス薄板の製造方法。
- (3) 冷延後のステンレス薄板にNiメッキをほどこし、ついで酸化性雰囲気中で再結晶温度以上1000℃以下の温度範囲で連続焼鈍をおこない、さらに該薄板を酸洗または表面研磨して表面酸化膜を除去することを特徴とするステンレス薄板の製造方法。

- (4) 冷延後のステンレス薄板にNiを主成分としてこれにCr, Mo, Ti, W, P, Bの1種または2種以上を含有した合金メッキをほどこし、酸化性雰囲気中で再結晶温度以上1000℃以下の温度範囲で連続焼鈍をおこない、さらに該薄板を酸洗または表面研磨して表面酸化膜を除去することを特徴とするステンレス薄板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はステンレス薄板の製造方法、特にステンレス薄板の表面処理に関するものである。

従来のステンレス薄板の製造はFeにCr, Niあるいは少量のMo, Al, Ti等の添加元素を加えて製鋼し、銅片→熱間圧延→熱延板焼鈍酸洗→光輝焼鈍、または酸化焼鈍→酸洗・調質圧延または研磨して成品としている。

ところでステンレス鋼の主要成分であるCrはFeに比べ酸素との親和力がはるかに強いので酸化し易く、熱間圧延・酸化焼鈍の過程でFeと共にスケールを形成し、数回の酸化・デスケールをくりかえすうちに板厚の中心成分に比べ表面層のCr成分

はかなり少なくなってくる、いわゆる脱Cr層を形成している。

発明者らが代表的フェライトステンレスであるSUS 430の薄板を調べたところ、板厚中心のCr量は17.1%であつたのに対し最表面のCr量は8.6%しかなかった。(第1図)ステンレス薄板の特徴はその耐食性・耐錆性にあり、それは鋼中のCr量に大きく影響するが、かんじんの最表面でCr量が欠乏しているのは大きな問題である。しかも耐食性・耐錆性に影響するのは実に最表面の数十Åから数μmの成分やCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜の緻密さにある。

ステンレス薄板の製造工程で何回かのスケール形成は避けられず、その限りにおいて表面の脱Crは避けられない。そこで最終成品にCrをメッキすることにより表面の耐食性の向上が考えられるが、メッキだけではミクロ的にみると亀裂や点欠陥があり必ずしも耐食性向上にはつながらない。

本発明者らは種々の実験の結果、最終焼鈍の前、すなわち冷延後のステンレス薄板にNiメッキをほどこして酸化性雰囲気(例えば空気比1.0以上の

直火炉)で焼鈍一熱拡散することにより鋼中のCrが表面に濃縮してきて、板厚中心附近以上のCr濃度となり、表面が酸化膜でおおわれたまゝの状態(カラスステンレス)で使用しても、表面酸化膜を酸洗または研磨で除去しても耐食性のよいステンレス薄板を製造できることを見出した。

即ち、上記の如きステンレス薄板を得るための本発明の構成は次の通りである。

- (1) 冷延後のステンレス薄板にNiメッキをほどこし、ついで酸化性雰囲気中で再結晶温度以上1000℃以下の温度範囲において連続焼鈍をおこなうことを特徴とするステンレス薄板の製造方法。
- (2) 冷延後のステンレス薄板にNiを主成分としてこれにCr, Mo, Ti, W, P, Bの1種または2種以上を含有した合金メッキをほどこし、酸化性雰囲気中で再結晶温度以上1000℃以下の温度範囲で連続焼鈍をおこなうことを特徴とするステンレス薄板の製造方法。
- (3) 第1項の方法に、さらに薄板を酸洗または表面研磨して表面酸化膜を除去することを付加し

てなるステンレス薄板の製造方法。

- (4) 第2項の方法に、さらに薄板を酸洗または表面研磨して表面酸化膜を除去することを付加してなるステンレス薄板の製造方法。

以下本発明を詳細に説明する。

上述のように、ステンレス薄板にNiメッキを施して酸化性雰囲気中で焼鈍を行うと、鋼中のCrが表面に濃縮してくるが、このようにCr濃度が表面層に濃縮するのは、焼鈍中の熱拡散でメッキしたNiは鋼中へ拡散し、ステンレス鋼中のCrが表面のNi層に拡散して濃度が均一になろうとするだけでなく、酸化性雰囲気のため、酸素との親和力のより強いCrが板厚中心層以上に表面へ濃縮するためと思われる。

しかも一旦Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の酸化膜ができるとFeの酸化膜と違って緻密で膜厚が成長しにくいため、O<sub>2</sub>の存在する雰囲気中で焼鈍しても、通常の連続焼鈍の時間(数十秒～数分間)ではスケール膜厚さは0.1～0.2μm程度であり、スケールを除去してもCr富化層は十分に残っている。

第2図はNiメッキステンレスの焼鈍による熱拡散の状態を示したもので、同図(A)は焼鈍前、(B)は焼鈍後の板厚最表面からの深さに応じたFe, Ni, Cr, Oの各成分の量を示している。焼鈍前では最表面より0.5～0.6μmまで100%Ni層であるが、焼鈍後では(B)に示すようにNiが内部へ拡散し、Crが表面に濃縮していることがわかる。

最近ステンレス薄板を屋根や外壁などいわゆる外装材として使用される例が増えてきた。この場合金属光沢として白く光るより塗装して使用される場合が多い。ところでいかに高品質の塗料を使用しようと、有機物である以上老化を防ぐことはできず、5～10年毎に塗り替えなければならない。せつかく高耐食性のステンレスを使用しても塗装を塗り替えるのは無駄である。

そこでメンテナンスフリーの無機皮膜であれば永久的に色調を保つことができる。いわゆるカラスステンレスがこのような性質のものであるが、これまでの湿式化成処理では処理時間が長いので帯状のステンレス薄板を連続的に化成処理するに

は無理であつたし、設備をつくつても高価につくので製造されなかつた。

本発明のステンレス薄板にNiメッキを施し、酸化雰囲気(酸素を含む直火炉)で焼鈍すると雰囲気、焼鈍温度、焼鈍時間の調節で黄金色から茶褐色、赤紫、青、青紫色、黒色と選択することができ、これまでの湿式化成処理よりはるかに安価にカラーステンレスを製造することができる。

従来のカラーステンレスは湿式化成処理した後、封孔処理を行なうが、メッキと同じで完全に点欠陥を防ぐことはできなかつた。本発明法はNiメッキをほどこして焼鈍-Cr拡散をおこなうため点欠陥を完全に防ぎ耐食性にも優れている。

さらにNiメッキだけでなく、NiにCr, Mo, Ti, W, P, B等の元素を1種又は2種以上、1%~50%の範囲で含有させた合金メッキは耐食性がより優れているのみならず、色調もより豊富になり、カラーステンレス製造においてまったく新しい試みである。

ステンレス薄板にNiまたはNi合金メッキをほどこ

して後、既設のAP(焼鈍-酸洗)ラインを使用し、酸化焼鈍-酸洗-調質圧延を施して製造してもこれまでのステンレス鋼板より耐食性のよい成品をつくることのできた。これらはすべて、ステンレスの表面に高耐食性の金属メッキをほどこし、熱拡散することにより0.5~数 $\mu$ mの高耐食性合金皮膜を形成するものである。

次に、本発明における鋼中のCr含有量の関係について述べる。

NiまたはNi合金メッキするステンレス薄板のCr量がどの程度必要であるか、鋼中のCr量を0~9%まで変えた試験材をつくり、NiとNi-Cr合金メッキを5 $\mu$ mほどこし、空気比1.2( $O_2$ :約5%)の直火炉で850℃~900℃まで加熱焼鈍して、酸化スケールを5% $HCl$ +2% $HNO_3$ 混酸(50℃)でデスケールして調質圧延後耐食試験をおこなつた。そのときの酸洗時間および耐食試験の結果を表1に示す。

表1 鋼中Cr量とメッキ焼鈍材の酸洗性、耐食性

メの 種 キ 類	鋼中の Cr量(%)	酸洗時間 (sec)	パクロテスト (海岸地帯年間)	塩水噴霧テスト (35℃ 24hr) (0.5%NaCl+0.2% $H_2O_2$ )
Ni メ ツ キ	9.1	180	C	C
	7.0	180	D	E
	4.3	120	F	F
	0.1%以下	30	F	F
Ni + Cr メ ツ キ	9.1	20	B	B
	7.0	20	C	D
	4.3	20	E	F
	0.1%以下	20	F	F

註1) Cr以外の鋼成分はC:0.03, Si:0.25, Mn:0.30, S:0.001, P:0.015, 残部Feである。

註2) 耐食性評価方法

A: 錆の発生なし      B: ごくわずかな点錆発生  
C: かなりの点錆      D: 点錆が全面に拡がつている。  
E: 点錆が流れ錆色が濃い      F: 錆が全面に拡がり孔食あり

本実施例でもNi-Cr合金メッキの酸洗性が非常

に良く、デスケール後の耐食性はCr量4.3%以下になると劣化がめだち、Cr量7%以上であればSUS430以上の耐食性を示した。

通常ステンレスとはCr量12%程度以上といわれているが、前にも述べたとおり17%CrのSUS430でも最表面のCr量は8~9%になつている。本実施例でいえば、鋼中のCr量7%程度でもNiまたはNi合金メッキをほどこし、酸化雰囲気で焼鈍すれば鋼中のCrは表面に濃縮してきてNi-Cr-Feの高耐食性の合金皮膜を形成することができる。

鋼中のCr量が4%以下になると、Crが表面に十分濃縮できずに高耐食性の合金皮膜を形成することができない。したがつて本発明でいうステンレス薄板とはCr量7%以上の薄鋼板をいう。

NiおよびNi合金メッキをほどこす方法は電解メッキ、無電解の化学メッキ、いずれの方法でもよいが、既設のAPラインの前面にインラインで設置する場合はラインスピードの関係から、電解メッキの方が短時間でメッキ厚さが確保でき効率的である。

次に本発明法を用いて製造した実施例について述べる。

#### <実施例1>

板厚0.8mmのSUS409(11%Cr)の冷延板にNiおよびNi合金を0.5~1.0μmメッキして、空気比1.2(O<sub>2</sub>約5%)の直火炉で850℃~900℃まで加熱してカラステンレスを製造し、耐食試験をおこなった。焼鈍後の色調と耐食試験の結果を表2に示す。耐食性評価方法は表1と同様である。

表2 NiおよびNi合金メッキ焼鈍ステンレス鋼板の耐食性

メッキの種類	メッキ厚さ(μm)	焼鈍後の色調	パクロテスト(海岸地帯1年間)	塩水噴霧テスト(35℃, 24hr) (0.5%NaCl+0.2%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
Ni	0.5	灰色	C	D
Ni-Cr(50%)	0.5	黒灰色	C	C
Ni-Mo(3%)	0.3	黒色	B	C
Ni-TiH <sub>2</sub> (5%)	0.5	・	C	C
Ni-P(10%)	0.4	青緑色	B	B
Ni-P(5%)-W(5%)	0.4	青紫色	B	A
Ni-B(10%)	0.3	青紫色	C	C
SUS409(メッキなし)		青紫色	F	F
SUS430(・)		赤紫色	D	E

比較材

上記表のように、SUS409ステンレス薄板にNiまたはNi合金メッキして酸化焼鈍したカラステンレスはSUS430以上の耐食性を示した。このうちのNiメッキ酸化焼鈍した試験片を表面からオージェ分析したところ、第2図のようにメッキしたNiは鋼中へ、ステンレス鋼中のCrは表面に濃化して、Ni-Cr-Feの合金を形成し、この合金の酸化膜がよい耐食性を示すものと思われる。

#### <実施例2>

実施例1で製造したカラステンレスを酸洗スケール調質圧延して成品とした2D材と#600研磨仕上げした鋼板を耐食試験した。結果を表3に示す。

表3 酸化焼鈍—酸洗・研磨材の耐食性

メッキの種類	メッキ厚さ(μm)	酸洗—調質圧延後の耐食性	研磨(#600)後の耐食性
Ni	0.5	C	C
Ni-Cr(50%)	0.5	B	B
Ni-Mo(3%)	0.3	B	B
Ni-TiH <sub>2</sub> (5%)	0.5	C	C
Ni-P(10%)	0.4	B	B
Ni-P(5%)-W(5%)	0.4	A	B
Ni-B(10%)	0.3	C	C
SUS409(メッキなし)		F	F
SUS430(・)		E	E

(注) 耐食試験はパクロテスト(海岸地帯1年間)

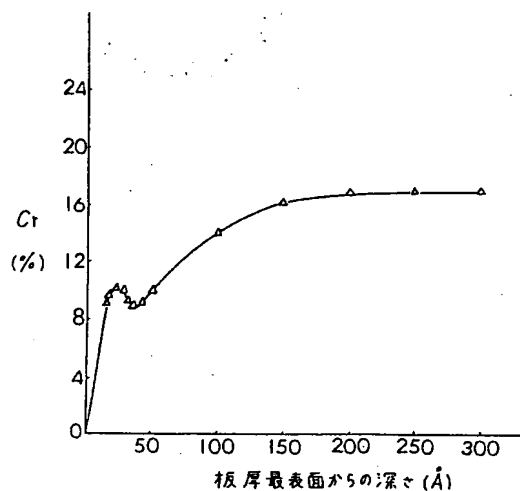
酸化焼鈍後の酸化膜厚みは  $0.1 \sim 0.2 \mu m$  であり、酸洗または研磨によるデスケール後もNiおよびCrの合金皮膜が十分に残っていてSUS 430以上の耐食性を示した。特にNi-Cr合金メッキは酸洗や研磨が非常にやり易く、メッキしないステンレス鋼板よりも酸洗時間で  $1/5$  から  $1/10$  に短縮することができた。

このように焼鈍前にメッキして酸化焼鈍する場合、カラスステンレスのまま使用するか、酸洗または研磨するか、工程によつてメッキの種類が選択でき有用である。

#### 1. 図面の簡単な説明

第1図はSUS 430冷延板の表面から厚さ中心へ向けてのCr量の変化を示すグラフ、第2図はNiメッキステンレス薄板の焼鈍による熱拡散の状態を示すグラフで(A)は焼鈍前、(B)は焼鈍後を示す。

第1図



特許出願人 代理人

弁理士 矢 薙 知 之  
(ほか1名)

第2図

